

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-348114

(43)Date of publication of application : 03.12.1992

(51)Int.Cl.

C08F255/02
C08F255/02

(21)Application number : 03-139481

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 16.05.1991

(72)Inventor : ASANUMA TADASHI
YAMAMOTO KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 02126914	Priority date : 18.05.1990	Priority country : JP
02129021	21.05.1990	
02187881	18.07.1990	JP
02190724	20.07.1990	
02193905	24.07.1990	JP
02247160	19.09.1990	
03 52652	18.03.1991	JP
		JP
		JP
		JP

(54) SYNDIOTACTIC PROPYLENE COPOLYMER, PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject copolymer having good physical properties and useful for adhesive compositions, etc., by graft-polymerizing a specific propylene homopolymer with a radical-polymerizable unsaturated compound in the presence of a radical polymerization initiator at a temperature higher than the decomposition temperature of the initiator.

CONSTITUTION: Propylene homopolymer or a copolymer of propylene with another α -olefin (preferably the content of the α -olefin is 0.1-10wt.%), the homopolymer or copolymer having a substantially syndiotactic structure, and a radical-polymerizable unsaturated compound (e.g. maleic anhydride or methyl acrylate) are graft-copolymerized in the presence of a radical polymerization initiator (preferably benzoyl peroxide) at a temperature (50-350° C) higher than the decomposition temperature of the radical polymerization initiator to produce the objective copolymer having a radical-polymerizable unsaturated compound unit content of 0.1-50wt.% based on the propylene (co)polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-348114

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	MQD A	7142-4 J		
	MQC B	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平3-139481	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区根が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月16日	(72) 発明者	浅沼 正 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧 化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-126914	(72) 発明者	山本 一彦 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧 化学株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)5月18日	(74) 代理人	弁理士 若林 忠
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平2-129021		
(32) 優先日	平2(1990)5月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平2-187881		
(32) 優先日	平2(1990)7月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シンジオタクチックプロピレン共重合体、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】

【構成】 実質的にシンジオタクチック構造のプロピレン (コ) ポリマーとラジカル重合性の不飽和化合物、例えば不飽和カルボン酸または不飽和シランとをラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られるグラフト共重合体。このグラフト共重合体は接着用組成物に用いられる。ラジカル重合性不飽和化合物が加水分解性不飽和シランであるグラフト共重合体は、水の存在下に加熱することにより架橋ポリマーとすることができ、また各種の添加剤を加えることにより水架橋性の樹脂組成物とすることができる。

【効果】 上記グラフト共重合体は物性が良好であり、種々の用途、例えば接着用組成物または水架橋性樹脂組成物に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体とラジカル重合性の不飽和化合物とを、ラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られる、プロピレン単独重合体もしくは共重合体にグラフトしたラジカル重合性不飽和化合物単位の含量がプロピレン重合体または共重合体の0.1～50重量%であるシンジオタクチックプロピレン共重合体。

【請求項2】 実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体とラジカル重合性の不飽和化合物とを、ラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱してプロピレン単独重合体もしくは共重合体にラジカル重合性不飽和化合物をグラフトすることからなるシンジオタクチックプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項3】 実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体とラジカル重合性の不飽和化合物とを、ラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られる、プロピレン単独重合体もしくは共重合体にグラフトしたラジカル重合性不飽和化合物単位の含量がプロピレン重合体もしくは共重合体の0.1～50重量%であるシンジオタクチックプロピレン共重合体を含有してなる接着用樹脂組成物。

【請求項4】 実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体と加水分解性の不飽和シランとを、ラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られる、プロピレン単独重合体もしくは共重合体にグラフトしたラジカル重合性不飽和化合物単位の含量がプロピレン重合体もしくは共重合体の0.1～50重量%であるシンジオタクチックプロピレン共重合体を水の存在下に加熱して架橋することからなる架橋プロピレン単独重合体もしくは共重合体の製造方法。

【請求項5】 実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体と加水分解性の不飽和シランとを、ラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られる、プロピレン単独重合体もしくは共重合体にグラフトしたラジカル重合性不飽和化合物単位の含量がプロピレン重合体もしくは共重合体の0.1～50重量%であるシンジオタクチックプロピレン共重合体、フェノール系酸化防止剤、サルファイド系のヒドロパーオキシド分解剤および多価アミンからなる水架橋性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン共重合体、その製造方法およびその用途に関する。詳しくは、比較的タクティシティーの高いシンジオタクチックプロピレン単独重合体もしくはプロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体に、ラジカル重合性の不飽和化合物をグラフト重合してなるプロピレン共重合体、その製造方法およびその用途に関する。

10 【0002】

【従来の技術】 アイソタクチックポリプロピレンは安価でしかも物性のバランスが比較的良好であり種々の用途に使用されている。一方、シンジオタクチックポリプロピレンについては、古くからその存在は知られていた。しかしながら、従来のバナジウム化合物、エーテルおよび有機アルミニウムからなる触媒で低温重合する方法はシンジオタクティシティーが悪く、エラストマー的な特性を有すると言われており、それが本来的にシンジオタクチックなポリプロピレンの特徴を表わしているとは言い難かった。

20 【0003】 これに対して、J.A. Evenらにより非対称な配位子を有する遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒によってシンジオタクチックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティーの良好なポリプロピレンを得ることが初めて発見された (J. Am. Chem. Soc., vol. 110, 6255-6256 (1988) 参照)。

30 【0004】 上記方法で得られたシンジオタクチックポリプロピレンまたは実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンと他のオレフィンとの共重合体は比較的物性に優れるが、アイソタクチックポリプロピレンと同様に他の極性基を含有するポリマーとか金属に対して馴染みが悪く、接着性が悪いという問題がある。

40 【0005】 一方、アイソタクチックポリプロピレンに無水マレイン酸などのカルボキシル基を含有するモノマーをグラフトしたものは、他のポリオレフィンなどとの接着性とか塗装性を改良する目的で利用されているが、製造に際してベースポリマーであるポリプロピレンがラジカル分解を同時に起こして得られる共重合体の分子量が大きく低下するとか、液相で製造したとき共重合体の分離が困難であるなどの問題があった。これに対してシンジオタクチックポリプロピレンをベースにしたものが製造できると従来にない物性が期待できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、実質的にシンジオタクチック構造を有する新規なプロピレン共重合体およびその製造方法を提供することにある。

【0007】 本発明のいま一つの目的は、このプロピレン共重合体を含有する接着用樹脂組成物を提供することにある。

50 【0008】 また、本発明の目的は、実質的にシンジオ

3

タクチック構造の新規な水架橋性のプロピレン共重合体を含有する水架橋性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】さらに、本発明の目的は、実質的にシンジオタクチック構造のポリプロピレンと加水分解性不飽和シランとから架橋ポリプロピレンの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレン共重合体は、実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体とラジカル重合性の不飽和化合物とをラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られ、グラフトした不飽和化合物単位の含量がプロピレン単独重合体もしくは共重合体の0.1~50重量%であるグラフト共重合体である。

【0011】上記のプロピレン共重合体の製造方法は、実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体とラジカル重合性の不飽和化合物とをラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱することとを特徴とするものである。

【0012】本発明の接着用樹脂組成物は上記のプロピレングラフト共重合体を含有するものである。

【0013】本発明の水架橋性ポリプロピレン樹脂組成物は、実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体と加水分解性の不飽和シランとをラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られ、グラフトした不飽和シラン単位の含量がプロピレン単独重合体もしくは共重合体の0.1~50重量%である実質的にシンジオタクチック構造のグラフト共重合体、フェノール系酸化防止剤、サルファイド系のヒドロパーオキシド分解剤および多価アミンからなるものである。

【0014】さらに、本発明の架橋ポリプロピレン単独重合体もしくは共重合体の製造方法は、実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体もしくはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体と加水分解性の不飽和シランとをラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱して得られるグラフト共重合体を水の存在下に加熱することとを特徴とするものである。

【0015】本発明において、ラジカル重合性の不飽和化合物がグラフトされる実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレン単独重合体もしくはプロピレンと少量のその他の α -オレフィンとの共重合体は、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度が0.01~5であるものが好ましく用いられる。

【0016】上記のプロピレン単独重合体としては、¹³C-NMRにより1, 2, 4-トリクロロベンゼン中で135℃で測定したスペクトルにおいて、テトラメチルシランを基準として、約20.2ppmにあらわれるシンジオタクチックペンタッド構造に帰属されるメチル基のピーク強度がプロピレンの全メチル基のピーク強度の総和に対し0.5以上、より好ましくは0.7以上であるような高度なシンジオタクチック構造を有するものである。室温のトルエンに可溶な部分が10重量%以下であるような結晶性のポリプロピレンが好ましく用いられる。

4

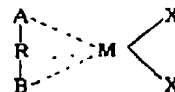
【0017】また、上記のプロピレンとその他の α -オレフィンとのシンジオタクチック構造を有する共重合体において、 α -オレフィンの量は好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。 α -オレフィンの量が20重量%を超えると得られた共重合体の成形体の剛性が低下する。 α -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数4~20の分枝することもある α -オレフィンが例示され、具体的にはブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖オレフィンの他に3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分枝オレフィンである。

【0018】この共重合体はプロピレン単独重合体におけると同様に測定した¹³C-NMRスペクトルにおいて、約20.2ppmにあらわれるシンジオタクチック構造に帰属されるピークの強度がプロピレンの全メチル基に帰属されるピーク強度の0.3以上、より好ましくは0.5以上であるような高度なシンジオタクチック構造を有するものが好ましい。

【0019】上記のプロピレン単独重合体および共重合体は、触媒の存在下にプロピレン単独またはプロピレンとその他の α -オレフィンの少量とを(共)重合させることにより得られる。用いられる触媒は、プロピレン単独で重合した場合、シンジオタクチックペンタッド分率0.7以上のポリプロピレンを生成し得るものが用いられる。次式

【0020】

【化1】



(式中、AおよびBは互いに異なる環状不飽和炭化水素残基、RはAおよびBを連結する炭素数1~20の炭化水素残基または珪素もしくはゲルマニウムを含む基、Xはハロゲン原子もしくは炭素数1~20の炭化水素残基であり、Mはチタン、ジルコニウムもしくはハフニウム)

5

から選ばれる金属原子である。)で表される遷移金属化合物と助触媒との組合せが好ましく用いられる。

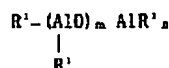
【0021】上記の遷移金属化合物の具体例としては、前記J. A. Ewenらの文献記載のイソプロピリデン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、EP387690およびEP387691記載のメチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニルフルオレニル)ハフニウムジクロリドなどを挙げることができる。

【0022】助触媒として、アルミノキサン類が特に好ましく使用されるが、EP277003およびEP277004に記載されているようなイオン性化合物を使用してもよい。

【0023】アルミノキサン類としては、式

【0024】

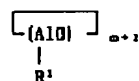
【化2】



または式

【0025】

【化3】



(これらの式中、 R^1 は炭素数1~3の炭素水素残基、 m は1~50の整数である)で示されるものが好ましく、特に上記式中、 R^1 がメチル基、 m が5以上の整数であるものが好ましい。

【0026】上記の遷移金属化合物に対する助触媒の使用割合は、例えばアルミノキサン類を助触媒として使用した場合、10~100000モル倍、通常50~10000モル倍、イオン性化合物を助触媒として使用した場合、0.1~100000モル倍、通常0.5~5000モル倍である。

【0027】重合方法および重合条件については特に制限はなく、 α -オレフィンの重合で行われる公知の方法が用いられ、不活性化炭素媒体を用いる溶媒重合法、または実質的に不活性化炭素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。重合温度は-100℃~200℃、重合圧力としては常圧~100kg/cm²で行うのが一般的である。より好ましくは-50℃~100℃、常圧~50kg/cm²である。

【0028】重合に際し使用される炭化水素媒体として

6

例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

【0029】上記の共重合方法により得られる共重合体のシンジオタクシリティをさらに高めるためには、高純度(90%以上)に精製された遷移金属化合物を含有する触媒を用い、100℃以下の低温度で反応を行うことが有効であり、また共重合体を炭化水素溶剤で洗浄することも有効である。

【0030】炭化水素溶剤としては炭素数が3~20のもの、例えばプロピレンまたはプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンなどの飽和炭化水素化合物の他に、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物あるいはそれらの水素の一部または全部が弗素、塩素、臭素、沃素で置換したものも利用できる。その他の溶剤としては炭素数1~20のアルコール類、炭素数2~20のエーテル、エステル類など低分子量のアタック成分を溶解又は分散させ得るものが使用可能である。洗浄方法には特に制限はなく、通常0°~100℃の温度で行われる。

【0031】本発明において、グラフト共重合に用いるラジカル重合性の不飽和化合物としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のエステル、芳香族ビニル化合物、加水分解性不飽和シラン化合物、および不飽和ハロゲン化炭化水素が例示される。

【0032】不飽和カルボン酸としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2-クロロマレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、ビシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸の無水物およびアクリル酸、メタクリル酸などのモノカルボン酸が例示される。

【0033】不飽和カルボン酸のエステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどが例示される。

【0034】加水分解性の不飽和シランとしては、ラジカル重合性の不飽和基とアルコキシシリル基もしくはシリル基を分子内に有する化合物であり、ビニル基と場合によってはアルキレン基によって結合した加水分解性のシリル基を有する化合物、またはアクリル酸、メタクリル酸などのエステルアミドで結合した加水分解性のシリル基を有する化合物が例示できる。これらの具体例としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、モノビニルシラン、モノアリル

シランなどが例示される。

【0035】不飽和ハロゲン化炭化水素としては塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが例示される。

【0036】グラフト共重合に用いられるラジカル開始剤としては有機過酸化物が好ましい。ポリオレフィンにグラフト重合する際に通常用いられる有機過酸化物、具体的にはベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ- t -ブチルパーフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ) ヘキセン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ) ヘキセン-3, ジ- t -ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、 t -ブチルヒドロパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、ジクミルパーオキシドなど公知の種々の化合物が利用できる。

【0037】本発明のグラフト共重合体は上記のシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体と上記のラジカル重合性不飽和化合物とをラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上の温度において加熱することにより得られる。

【0038】ここで、不飽和化合物の使用割合は従来のアイソタクチックポリプロピレンで用いられる条件がそのまま利用できて特に制限はないが、比較的共重合効率が良いので使用量は少なくても良い。通常シンジオタクチック構造のプロピレン単独重合体または共重合体に対し0.001~0.5重量比が好ましい。ラジカル開始剤の量は不飽和化合物に対して0.00001~0.1重量比用いるのが好ましい。

【0039】加熱温度は反応を溶剤の存在下に行うか、不存在下に行うかによって異なるが通常50~350℃で行われ、50℃以下では反応が遅いので効率が悪く、350℃以上ではポリマーの分解などの問題が生ずる。反応はラジカルに対して安定な炭素数2~20のハロゲン化炭化水素化合物、炭素数6~20の炭化水素化合物などの存在下に、プロピレン単独重合体または共重合体の濃度0.1~50wt%程度の溶液あるいはスラリーで実施してもよいし、または押出機などのポリマーを十分に攪拌することが可能な装置で溶媒の不存在下に実施してもよい。後者では溶液での反応に比べて比較的高温度で行うのが一般的である。

【0040】得られたグラフト共重合体は、用途によってグラフト共重合体中のラジカル重合性不飽和化合物単位をシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体の0.1~50重量%の範囲で所望量を含有することが好ましい。ラジカル重合性不飽和化合物単位の含量が、50重量%を越えるとシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体としての本来の物性を発現せず好ましくなく、またこれらの値が下限値を下廻るとグラフト共重合体としての物性が発

現しない。

【0041】本発明においてはグラフト重合を水性媒体中で行うこともできる。この場合、分散剤として、ポリ酢酸ビニルの塩化物、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの変性セルロース、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸など-OH基を含有する化合物が好ましく用いられるほか、通常の水性懸濁重合において用いられる化合物が広く使用される。

【0042】反応はシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体と前記の水不溶性ラジカル重合性の単量体、水不溶性のラジカル開始剤、分散剤を水中に懸濁して加熱することで行われる。このラジカル重合性の単量体とシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体との和に対する水の使用割合は好ましくは1:0.1~1:200、より好ましくは1:1~1:100である。また加熱温度は、ラジカル開始剤の半減期が好ましくは0.1~100時間、より好ましくは0.2~10時間となるような温度であり、好ましくは30~200℃、より好ましくは40~150℃である。加熱に際して懸濁状態になるように充分な攪拌を行うのが好ましい。こうすることでグラフト重合体が良い粒子形で得られる。

【0043】水不溶性の単量体とシンジオタクチックプロピレン単独重合体または共重合体の使用割合は好ましくは1:0.1~1:10000であり、ラジカル開始剤は水不溶性の単量体に対して0.00001~0.1重量比用いるのが一般的である。共重合体中の水不溶性の単量体の存在割合としてはその用途によって好ましい範囲は異なるが、通常グラフト共重合体のシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体に対して0.1~200wt%とするのが一般的である。

【0044】本発明のグラフト共重合体は、好ましくは、グラフト成分を含まない α -オレフィン単独重合体または共重合体と混合することによって接着用樹脂組成物として用いることができる。この際、シンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体にグラフトされるラジカル重合性不飽和化合物としては、前記の不飽和カルボン酸およびその誘導体並びに加水分解性シランが好ましく用いられる。

【0045】上記のグラフト成分を含まない α -オレフィン単独重合体または共重合体としては、所望により種々の分子量の α -オレフィン単独重合体、または α -オレフィン相互のランダムもしくはブロックとも重合体を用いることができる。 α -オレフィンとしてはプロピレンのほかにエチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンを例示することができる。これら α -オレフィンの単独重合体または共重合体は、種々の公知の方法で製造することができ、また市場において種々の種類の商品を手入することができる。

【0046】グラフト共重合体と α -オレフィン単独重

合体または共重合体との混合割合は、グラフト共重合体中のラジカル重合性不飽和化合物単位、好ましくは不飽和カルボン酸単位または加水分解性不飽和シラン化合物単位が、得られる樹脂組成物中に0.01~1重量%存在するようにするのが好ましい。

【0047】上記組成物には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤など通常のポリオレフィンに添加される種々の添加剤を添加することもできる。

【0048】なお、本発明の接着用樹脂組成物においてα-オレフィンの単独重合体または共重合体を添加することは必須ではない。グラフト共重合体に安定剤などの上記の添加剤のみを加えて接着用樹脂組成物とすることもできる。

【0049】組成物を製造する際の混合方法としては特に制限はなく、ヘンシェルミキサー等で均一に混合した後、押出機などで熔融混合し造粒するのが一般的である。混合と熔融を同時に行うブラベンダーなどによる方法を利用することも可能であるし、また熔融後そのまま、利用する形態に応じフィルム、シートなどに成形することも勿論可能である。

【0050】本発明のグラフト共重合体のうち、加水分解性不飽和シランをグラフトしたものは架橋ポリプロピレンまたは架橋ポリビレン共重合体の出発物質とすることができる。この際、グラフト共重合体中の加水分解性不飽和シラン単位はシンジオタクチック構造のプロピレンの単独重合体または共重合体に対して好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。

【0051】このグラフト共重合体は水の存在下に加熱される。この処理に先立ってグラフト共重合体は目的の形状に成形するのが一般的である。成形に際し、水による架橋がより有効に生じるように種々の触媒が混入される。触媒としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物あるいは酸化物、アンモニアまたはアミン類、有機または無機酸あるいはその塩類など、アルコキシ珪素または水素化珪素の加水分解触媒として良く知られているものがそのまま利用できる。触媒の使用量は、通常グラフト共重合体の0.001~1重量%である。

【0052】また成形に際して、上記グラフト共重合体と相溶性のよい重合体をグラフト重合体の10重量倍程度まで混合してもよい。

【0053】水の存在下に上記グラフト共重合体を加熱するための温度は50~200℃が好ましく、特に80~120℃が好ましい。水はスチームの形で用いてもよいが、通常は沸騰の水に成形体を浸漬して処理するのが好ましい。

【0054】このようにして得られたシンジオタクチック構造の架橋ポリビレンの単独重合体または共重合体の沸騰キシレン不溶分の割合が、好ましくは5~100重量%である。

【0055】本発明のグラフト共重合体のうち、加水分解性不飽和シランをグラフトしたものはフェノール系の酸化防止剤、サルファイド系のヒドロパーオキシド分解剤および多価アミンを配合することによって水架橋性の樹脂組成物とすることができる。

【0056】フェノール系の酸化防止剤としては既に多くの種類が知られており市場で入手できる。2,6-ジ-tert-ブチルフェノールなど2および/または6位の水素をアルキル残基で置換した置換フェノールが好ましく利用できる。具体的には、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、ビタミンE、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-6'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール)、1,6-ヘキサジオールビス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル(4-ヒドロキシフェニル))-プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル))-プロピオネートなどである。

【0057】サルファイド系のヒドロパーオキシド分解剤としてはチオエーテルのエステルが好ましく、具体的には、3,3'-チオジプロピレン酸の、ラウリル、トリデシル、ステアリルなど高級アルコールのジエステルなど、多くの種類のものがチオエーテル系酸化防止剤として市場で入手できる。

【0058】多価アミンとしてはその誘導体の他にオギザリクアシッド-ビス(ベンジリデンヒドラジド)などのヒドラジド化合物、3-(N-サリシロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾールなどのトリアゾール化合物が例示される。

【0059】これらの添加剤はグラフト共重合体に対し重量比で、それぞれ好ましくは1/1000~1/100000、より好ましくは1/500~1/10000の量で添加される。

【0060】グラフト共重合体と上記安定剤の混合方法については特に制限はなく通常のヘンシェルミキサーによって乾式混合し、ついで熔融造粒する方法を用いることができる。

【0061】この組成物は上記安定剤の他にさらにステアリン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトなどの中和剤、安息香酸の塩、ソジウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート、ベンジルソルビトールなどの核剤などを添加することもできる。

【0062】この組成物は水の存在下に加熱処理されることによって架橋される。処理に先だち目的の形状に成

形するのが通常である。成形に際し、水による架橋がより有効に生じるように種々の触媒が混入される。触媒としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または酸化物、アンモニアまたはアミン類、有機または無機酸はその塩類など、アルコキシ珪素あるいは水素化珪素の加水分解触媒として良く知られているものがそのまま利用できる。触媒の使用量は通常グラフト共重合体の0.001~1重量%である。

【0063】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、これらの実施例は本発明を説明するためのものであり、限定するものと解さるべきではない。

【0064】実施例1

常法にしたがって合成したイソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム塩に転化し、四塩化ジルコニウムと反応させ、反応生成物を再結晶することにより得たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムシクロリド0.2gと京ソーアクゾ(株)製メチルアルミノキサン(重合度16.1)30g、トルエン80リットルおよびプロピレンを内容積200リットルのオートクレーブに装入し、重合圧力3kg/cm²-Gにおいて、20℃で2時間重合した。重合混合物をメタノールとアセト酢酸メチルを加え30℃で処理し、塩酸水溶液で洗浄し、ついで濾過し5.6kgのシンジオタクチックポリプロピレンを得た。このポリプロピレンは¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率0.935であり、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 η と略記)は1.45、1,2,4-トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比(以下、 M_w/M_n と略記)は2.2であった。

【0065】このポリプロピレン140gをモノクロルベンゼン1.4リットルに120℃で溶解し、この溶液に、モノクロルベンゼン60mlおよびアセトン40mlに無水マレイン酸20gを溶解した溶液とモノクロルベンゼン100mlに溶解したジクミルパーオキサイド14gを窒素雰囲気下で4時間かけて添加した。添加後さらに120℃で3時間加熱攪拌した後、30℃に冷却し、アセトン1.5リットルを加えて濾過したところ容易にポリマーパウダーが分離できた。得られたパウダーをさらに1.5リットルのアセトンで洗浄した。得られたパウダーを乾燥し秤量したところ142.5gであった。赤外吸収スペクトル(図1)によりこのパウダーの無水マレイン酸の含量を算出したところ約7.4重量%であった。さらにこのパウダーを沸騰アセトンで6時間抽出した後、同様に算出した無水マレイン酸の含量は6.8重量%であった。また¹³C-NMRによってプロピレン単位のシンジオタクチックペンタッド分率を算出したところ0.928であり実質的に変化はなく、 η は1.28

であった。

【0066】このグラフト共重合体のプレスシート(厚み1mm)のアイゾット衝撃強度(ASTM D256)は14.5であり、グラフト共重合する前とほとんど変化がなかった。

【0067】比較例1

ポリプロピレンとして市販のアイソタクチックポリプロピレン(η が1.62、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率0.954、 M_w/M_n は6.7)を用いて実施例1と同様に操作したところ、ポリマーパウダーが細かいために分離が悪く、濾過するのに5時間を要した。またパウダーの無水マレイン酸の含量は3.1wt%であり、抽出後は2.8wt%であった。また η は0.35と大幅に低下していた。実施例1と同様にして測定したアイゾット衝撃強度はグラフト共重合する前の3.1から2.1に低下していた。

【0068】実施例2

実施例1で用いた触媒を用いてプロピレン自身を溶媒とする塊状重合法により60℃で重合を行った。得られた η 0.93、シンジオタクチックペンタッド分率0.83のシンジオタクチックポリプロピレンを用いて実施例1と同様に反応した。ただしこの際、無水マレイン酸の使用量を30gとした。濾過は簡単に行うことができた。得られたポリマーの無水マレイン酸の含量は10.5重量%であり、アセトン抽出後は8.9重量%であった。また η は0.72とほとんど低下していなかった。

【0069】実施例3

実施例1で得たグラフト共重合体2部に市販のプロピレンとエチレンの共重合体(三井東圧化学(株)製MFL-9)98重量部と、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール10/10000重量比及びステアリン酸カルシウム15/10000重量比を加え造粒して接着用の樹脂組成物を得た。

【0070】上記組成物をL/D=22の20mmφの押出機(TERMO PLASTICS INDUSTRY Co.)を用いて240℃で、またエパール(クラレ(株)製EP-F)を同様の押出機から220℃でそれぞれ共押出Tダイを通して押出し、上記組成物の厚さ0.12mm、エパールの厚さ0.13mmの共押出シートを成形した。このシートについて剥離強度(インストロン引っ張り試験機を用い、巾2.5cmの試験片について23℃、10mm/minの引っ張り速度でのT型剥離強度を測定した)は32g/cmであった。

【0071】比較例2

比較例1で得たグラフト共重合体を用いた他は実施例3と同様にして共押出シートを製造し、これを評価した(但し、無水マレイン酸の量が同じとなる様に10g用いた)。T型剥離強度は14g/cmであった。

【0072】実施例4

実施例2で得たグラフト共重合体を用いた他は実施例3

と同様にしてプロピレンとエチレンのランダム共重合体と混合した。この組成物とナイロン（東レ（株）製6ナイロンCM1021より成膜、厚さ各々0.2mm）を用いナイロンの押出温度を260℃とした他は実施例3と同様の方法で共押出シートを製造してその接着強度を評価したところ剥離強度は720g/cmであった。

【0073】実施例5

実施例1で得たシンジオタクチックポリプロピレン0.5kg、トリエトキシビニルシラン15gおよびアセトン10mlに溶解したジクミルパーオキシド0.5gを混合し20mmφの押出機（TERMO PLASTICS INDUSTRY Co. 製）で230℃において溶融混合してグラフト共重合体を得た。得られたペレットをキシレンに溶解し、多量のアセトンに加えてポリマー析出させて未反応のトリエトキシビニルシランを除去した後、元素分析により求めたグラフト量は1.8重量%であった。この共重合体の赤外吸収スペクトルを図2に示す。また、¹³C-NMRによってプロピレン単位のシンジオタクチックペンタッド分率を算出したところ0.928であり実質的に変化はなく、ηは1.32であった。

【0074】比較例3

比較例1で用いたアイソタクチックポリプロピレンを用いて実施例5と同様にしたところトリメトキシビニルシランを0.8重量%しか含有しないグラフト共重合体を得られた。また、ηも0.45と大幅に低下していた。

【0075】実施例6

実施例2で得たシンジオタクチックポリプロピレンを用いて実施例5と同様に操作した（但しトリエトキシビニルシランに代えてトリメトキシビニルシランを30g用いた）。トリメトキシビニルシランの含量は2.6wt%であり、ηは0.74とほとんど低下していなかった。

【0076】実施例7

実施例5で得たグラフト共重合体にジブチル錫ラウレート0.15wt%を加えて厚さ1mmのシートとし沸騰水で10時間処理した。沸騰水で処理する前のシートの6時間沸騰キシレン抽出残分の割合は0.52wt%であるのに対し沸騰水で処理したものは52.5wt%であり架橋が進行していた。また、引張り強さ（ASTM D638）は、架橋前の240kg/cm²が270kg/cm²に向上した。

【0077】比較例4

比較例3において、トリメトキシビニルシランを40g用いたほかは同様に操作してトリメトキシビニルシラン含量2.1重量%のグラフト共重合体を得た。この共重合体を用いて実施例7と同様にして沸騰キシレン不溶分を測定したところ28重量%であった。

【0078】実施例8

実施例2で得たシンジオタクチックポリプロピレンを用い、トリエトキシビニルシランに代えてγ-メタクリロ

キシプロビルトリメトキシシラン15gを用いて実施例5と同様に操作してグラフト共重合体を得た。γ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシランの含量は1.40重量%であり、ηは0.74とほとんど低下していなかった。触媒として酸化ナトリウムを用いた他は実施例9と同様にしたところポリマーのキシレン抽出残分は25.3重量%であり、架橋が進行していた。

【0079】実施例9

実施例5で得たグラフト共重合体にハイドロタルサイト、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネートおよびメラミンをそれぞれポリマーに対して重量比で5/1000、1/1000、5/1000および1/1000に加え混合し、さらに、ジブチル錫ラウレートを0.15重量%加えて造粒した後、厚さ0.2mmの銅板を挟んで厚さ1mmのシートとし沸騰水で10時間処理した。沸騰水で処理する前のシートの6時間沸騰キシレン抽出残分の割合は0.65重量%であるのに対し沸騰水で処理したものは82.5重量%であり架橋が進行しているのが判った。このシートを300℃で5分処理し、次いで銅板を剥して銅板と接触した部分のポリマーの様子を観察したが異常はなかった。また剥した銅板を80℃の水で17時間処理したが変化は見られなかった。

【0080】比較例5

ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネートを用いなかった他は実施例9と同様にしたところ沸騰キシレン抽出残分の割合は81.6重量%であったが、300℃で加熱処理した後銅板と接触した部分は薄緑に着色しておりポリマーが劣化しているのが観察された。

【0081】比較例6

メラミンを用いなかった他は実施例9と同様にしたところ沸騰キシレン抽出残分の割合は48.5重量%と少なく、300℃で加熱処理した後銅板と接触した部分は薄緑に着色しておりポリマーが劣化していた。また銅板にも曇が見られた。

【0082】比較例7

2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを用いなかった他は実施例9と同様にしたところ沸騰キシレン抽出残分の割合は65.5重量%と少なく、300℃で加熱処理した後、シートは全体が黄色に着色しておりポリマーが劣化しているのが観察された。

【0083】実施例10

実施例8で得たグラフト共重合体にイルガノックスH1010（フェノール系の酸化防止剤）、ラウリルステアリル-3,3'-チオジプロピオネートおよびメラミンをそれぞれ重量比で1/1000、3/1000および1/1000を用いた他は実施例9と同様にしたところ沸騰キシレン抽出残分の割合は75.6重量%であり、300℃で加熱処理後も同様に変化がみられなかった。

【0084】実施例11

実施例1で得たシンジオタクチックポリプロピレン200g、スチレン180g、日本合成(株)製の酸化ポリ酢酸ビニル(AH22、酸化度97.5~98.5%、重合度1500以上)およびp-tertブチルパーオキシベンゾエート2gを水1リットル中に分散し、攪拌しながら90℃で4時間加熱した。反応終了後スラリーを濾過したところビーズ状のポリマーを得た。ポリマーをアセトンで良く洗浄し乾燥したところ重量は370gであった。

【0085】この共重合体の赤外吸収スペクトルを図3に示す。

【0086】比較例8

比較例1で用いた市販のアイソタクチックポリプロピレンを用いて実施例11と同様にしたところ不定形のポリマーを345g得た。

【0087】実施例12

実施例2で得たシンジオタクチックポリプロピレンを用いて実施例11と同様に反応を行った。この反応において、スチレンの使用量を100gとし、分散剤として信越化学(株)製エチルヒドロキシセルロース(メトロース60SH50)を用い、温度を100℃とした他は実施例1と同様にしたところビーズ状のポリマーを395

g得た。

【0088】

【発明の効果】本発明によるシンジオタクチック構造のプロピレン単独重合体もしくはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体にラジカル重合性不飽和化合物をグラフトしたグラフト共重合体は種々の用途に適するポリマーである。また、ラジカル重合性不飽和化合物をグラフトするに当って、上記プロピレンの単独重合体もしくは共重合体のラジカル分解も実質的に起こらない。

10 【0089】不飽和カルボン酸を上記プロピレンの単独重合体もしくは共重合体にグラフトした共重合体は接着用樹脂組成物として有用である。

【0090】また、加水分解性不飽和シランをグラフトされた上記プロピレンの単独重合体もしくは共重合体は接着用樹脂組成物に有用であり、かつ有用な水架橋性の樹脂組成物を与える。

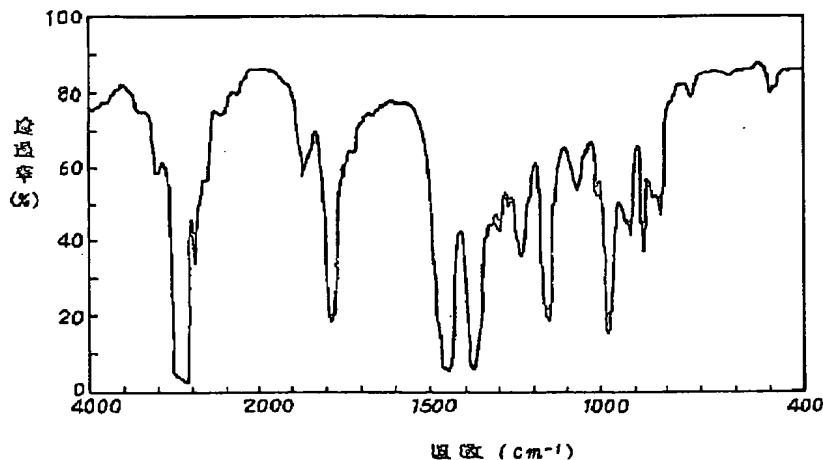
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において得られたグラフト共重合体の赤外吸収スペクトルである。

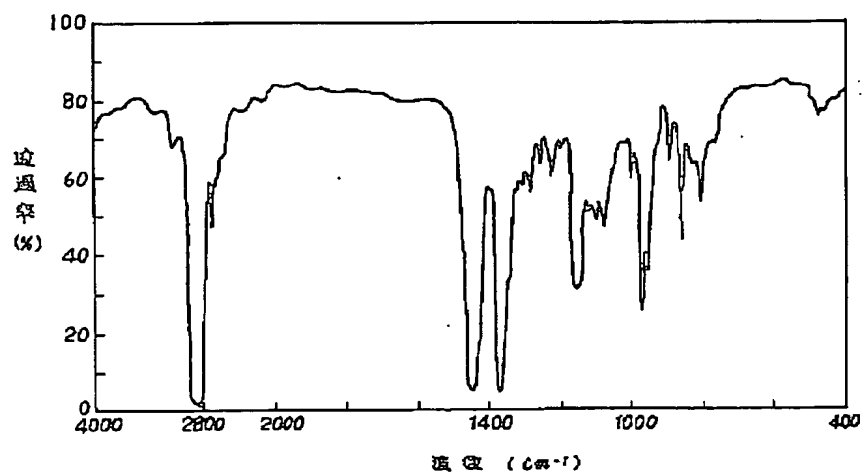
20 【図2】実施例5において得られたグラフト共重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図3】実施例11において得られたグラフト共重合体の赤外吸収スペクトルである。

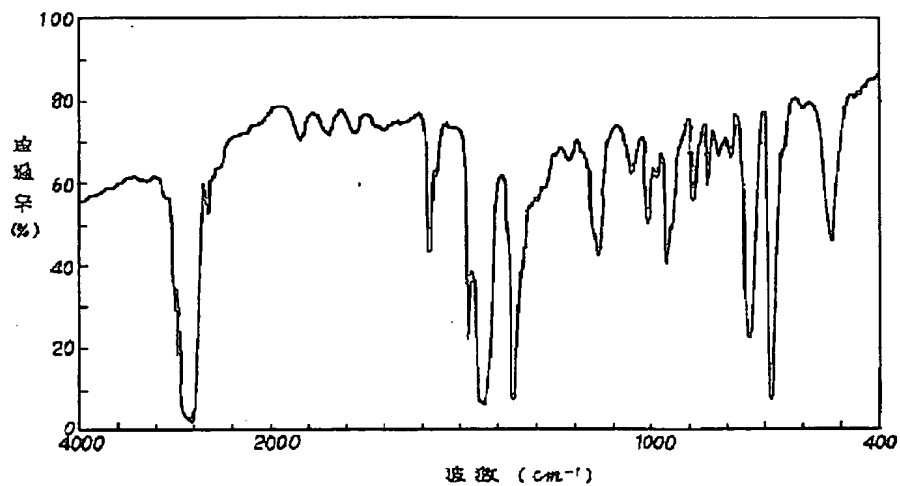
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平2-190724
 (32) 優先日 平2(1990)7月20日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平2-193905
 (32) 優先日 平2(1990)7月24日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平2-247160
 (32) 優先日 平2(1990)9月19日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平3-52652
 (32) 優先日 平3(1991)3月18日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)